

- (54) CATALYST FOR ISOMERIZING AROMATIC HYDROCARBON OF CARBON NUMBER EIGHT AND ITS MANUFACTURE
 (11) 61-74647 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-196339 (22) 19.9.1984
 (71) TOA NENRYO KOGYO K.K. (72) TSUGIO MAEJIMA(4)
 (51) Int. Cl⁴. B01J29/06,C07C5/27,C07C15/067

PURPOSE: To obtain a catalyst excellent in the isomerizing action of aromatic hydrocarbons of carbon number 8 by subjecting a pellet-type, an odd-type or a hollow-type molded body which consists of crystalline aluminosilicate and a binder to the hydrothermal reaction treatment.

CONSTITUTION: A pellet-type, an odd-type or a hollow-type molded body which consists of crystalline aluminosilicate and a binder is subjected to the hydrothermal reaction treatment and the binder is crystallized into the crystal of crystalline aluminosilicate to obtain the binderless zeolite. The binderless zeolite is treated with a treatment soln. contg. ammonium ion to introduce ammonium ion thereinto. Thereafter the cation of metal excepting alkali metal is introduced by using the treatment soln. contg. cation of metallic compd. excepting alkali metal.

-
- (54) MANUFACTURE OF CATALYST
 (11) 61-74648 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-197539 (22) 19.9.1984
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) YUKO FUJITA(1)
 (51) Int. Cl⁴. B01J31/08//C07B35/02,C07B35/04,C07C46/00,C07C50/04

PURPOSE: To obtain an internal short-circuit cell type catalyst by forming a mixture of a soln. of an ion-exchange resin, using two kinds of specified electron-conductive powder and a perfluorocarbon resin as the base body, and a suspension of a fluororesin in water.

CONSTITUTION: A soln. (A) of an ion-exchange resin, using electron-conductive powder effective in electrolytically reducing an oxidized body, electron-conductive powder effective in electrolytically oxidizing a reduced body, and a fluorocarbon resin as the base body, in an org. solvent or in a mixture of an org. solvent and water is prepared. Besides, a suspension of a fluororesin in water or in an org. solvent is prepared, and mixed with said soln. in a mixed solvent. Then the solvent is volatilized to manufacture an internal short-circuit cell type catalyst. Metals, carbon, or metals deposited on carbon are preferably used as said powdery metal showing electron conductivity and catalytic activity.

-
- (54) MANUFACTURE OF CATALYST
 (11) 61-74649 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-197540 (22) 19.9.1984
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) YUKO FUJITA(1)
 (51) Int. Cl⁴. B01J31/08//C07B35/02,C07B35/04,C07C46/00,C07C50/04

PURPOSE: To obtain the titled internal short-circuit cell type catalyst by dispersing finely and depositing a specified ion-exchange resin on both electrolytic reduction catalyst powder and electrolytic oxidation catalyst powder, and binding the materials with use of a fluororesin binder.

CONSTITUTION: Electron-conductive electrolytic reduction catalyst powder effective in electrolytically reducing an oxidized body and electron-conductive electrolytic oxidation catalyst powder effective in electrolytically oxidizing a reduced body are impregnated with a soln. of an ion-exchange resin using a fluorocarbon resin as the base body in an org. solvent or in a mixture of an org. solvent and water. Then the ion-exchange resin using a perfluorocarbon resin as the base material is finely dispersed and deposited on both said electrolytic reduction catalyst powder and electrolytic oxidation catalyst powder by volatilizing the solvent. Then the materials are further bound by a fluororesin binder to manufacture the internal short-circuit cell type catalyst.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-74647

⑫ Int. Cl.⁴
 B 01 J 29/06
 C 07 C 5/27
 15/067

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月16日

7059-4G
 8217-4H
 8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全 20 頁)

⑭ 発明の名称 炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒及び、その製造方法

⑮ 特願 昭59-196339

⑯ 出願 昭59(1984)9月19日

⑰ 発明者 前島 次男	埼玉県入間郡鶴ヶ島町大字脚折1428番地の34
⑰ 発明者 橋本 幸雄	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑰ 発明者 多賀谷 宣秋	川越市大字笠幡2735番地の4
⑰ 発明者 桜田 智	浦和市大字大牧1502番地の5
⑰ 発明者 岡野 奈津子	朝霞市本町2丁目5番14号
⑰ 出願人 東亜燃料工業株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑰ 代理人 弁理士 滝田 清暉	

明細書

1. 発明の名称

炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒及び、
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 結晶性アルミノ珪酸塩及びバインダーからなる
ペレット型、異形型または中空型の成型体を水
熱反応処理することにより、バインダーを結晶性
アルミノ珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバ
インダーレスゼオライトであって、①該バインダー
レスゼオライトが有する 2 次細孔が、水銀圧入法
により求めた細孔半径が 7.5 ~ 75.000 Å の
範囲であって、平均細孔半径が 1.000 ~ 15.
000 Å の範囲にあり、細孔容積の 25% 以上が
該平均細孔半径の ± 20% の範囲に含まれ、細孔
容積が 0.2 ~ 1.0 cc/g であり、且つ②バ
インダーレスゼオライトの結晶性アルミノ珪酸塩
の交換性陽イオンの少なくとも一部がアルカリ金
属以外の陽イオンによって置換されていることを
特徴とする、炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化

用触媒。

2) 平均細孔半径が 1.100 ~ 10.000 Å の
範囲にあり、細孔容積が 0.25 ~ 0.9 cc/
g であることを特徴とする特許請求の範囲第 1
項に記載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用
触媒。

3) 平均細孔半径が 1.200 ~ 8.000 Å の
範囲にあり、細孔容積が 0.3 ~ 0.8 cc/g
であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に
記載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

4) 結晶性アルミノ珪酸塩が、少なくとも下記の
格子面間隔 d (Å) を有する粉末 X 線回折图形を
示すことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記
載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒。
格子面間隔 d (Å) 相対強度 (1/16)

1.1, 2. ± 0.2	強
1.0, 1. ± 0.2	強
1.7, 5. ± 0.15	弱
6. 0.3 ± 0.1	中強
4. 2.6 ± 0.0.7	中強

3. 86 ± 0. 05	最強
3. 82 ± 0. 05	強
3. 76 ± 0. 05	強
3. 72 ± 0. 05	強
3. 64 ± 0. 05	強

5) 結晶性アルミニウム珪酸塩がモルデナイトの粉末X線回折图形を示すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

6) アルカリ金属以外の陽イオンが、水素及び元素周期律表の第Ⅶ族金属から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

7) 元素周期律表の第Ⅶ族金属が、ニッケル、パラジウム及び白金の何れかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

8) 結晶性アルミニウム珪酸塩及びバインダーからなるペレット型、異形型または中空型の成型体を水

熱反応処理することにより、該バインダーを結晶性アルミニウム珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトの結晶性アルミニウム珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部を、アルカリ金属以外の陽イオンにより交換するためのイオン交換方法であって、該イオン交換処理が、①アンモニウムイオンを含有する処理液を使用して該アンモニウムイオンを導入する工程と②アリカリ金属以外の金属化合物の陽イオンを含有する処理液を使用することによりアルカリ金属以外の金属の陽イオンを導入する工程とを包含することを特徴とする、バインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

9) イオン交換処理が、アンモニウムイオンを導入する処理がなされた後に、アルカリ金属以外の金属の陽イオンを導入する処理がなされることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

10) イオン交換処理が、アルカリ金属以外の金

3

属の陽イオンで交換するためのイオン交換処理がなされ、次いでアンモニウムイオンを導入するためのイオン交換処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

11) アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属化合物が共存する溶液を用いて、アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンで同時にイオン交換することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

12) アルカリ金属以外の金属化合物の陽イオンを含有する処理液が、パラジウム及び白金のアンミン錯イオンの少なくとも1つを含有することを特徴とする、特許請求の範囲第8項乃至～第11項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

13) 結晶性アルミニウム珪酸塩及びバインダーから

4

なるペレット型、異形型または中空型の成型体を水熱反応処理することにより、該バインダーを結晶性アルミニウム珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトの結晶性アルミニウム珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部を、アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の陽イオンにより交換したバインダーレスゼオライトを製造する方法において、アンモニウムイオン及び／又はアルカリ金属以外の金属の陽イオンによるイオン交換がなされた後に、次いで焼成することを特徴とするアンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンでイオン交換されたバインダーレスゼオライトの製造方法。

14) 焼成をスチームの存在下で行うことを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のアンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンでイオン交換されたバインダーレスゼオライトの製造方法。

5

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は芳香族炭化水素類の異性化用触媒及びそれを製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は炭素数8の芳香族炭化水素類の異性化に適したバインダーレスゼオライト触媒及びその製造方法に関する。

〈従来の技術〉

結晶性アルミニノ珪酸塩は、一般に結晶性ゼオライトとして知られ、天然産及び合成品共にその結晶構造は、珪素(Si)を中心として形成される4個の酸素原子が頂点に配位した SiO_4 四面体と、珪素の代わりにアルミニウム(Al)が置換した AlO_4 四面体の三次元骨格を基本とした構造を有する、アルミニノ珪酸塩水和物である。

SiO_4 四面体と AlO_4 四面体は、4、5、6、8、10又は12個連結して形成される4員環、5員環、6員環、8員環、10員環又は12員環と、これらの4、5、6、8、10及び12員環が各々重なった二重環が基本単位となり、これらが連結して結晶性アルミニノ珪酸塩の骨格構造

が決定されることは知られている。

これらの連結方式により決定される骨格構造の内部には、特定の空洞が存在し、空洞構造の入口は、6、8、10、及び12員環からなる開孔部を形成している。形成された開孔部は、孔径が均一であり、特定の大きさ以下の分子のみを吸着し、大きな分子は空洞内に入れないために吸着されない。このような結晶性アルミニノ珪酸塩は、その作用から「分子篩」として知られており、種々の化学プロセスにおいて、吸着剤、化学反応用の触媒或いは触媒担体として利用されている。

近年においては、上記分子篩的な作用と触媒作用とを組み合わせた使用法が化学反応の各分野で勢力的に研究されている。これは所謂分子形状選択性反応触媒と呼ばれているもので、S. M. Csicseryが機能面から分類しているように、(1) 反応物が特定のものしか活性点に近づくことが出来ないもの、(2) 活性点において反応した後、特定の形をしたものしか反応の場から離脱出来ないもの、(3) 2分子反応において個

々の分子は自由に反応の場に出入りすることは出来るものの、遷移状態が大きすぎるために反応することが出来ないものの3種類が存在する
("Zeolite Chemistry and Catalysis" ACS Monograph 171, ACS, Washington D.C. 1976年、680頁)。

このような分類は、結晶性アルミニノ珪酸塩の空洞内部での触媒反応についてのみ考慮してなされたものである。即ち結晶外表面或いは外表面近傍の活性点上での接触反応は、上記触媒作用と異なり、活性化エネルギーの小さい反応からあらゆる反応が自由に起こるために、反応の選択性を低下させることになる。

そこでこのような結晶外表面或いはその近傍での非選択性の反応を抑制するために、結晶外表面に化合物を被覆させることにより活性点を埋没せしめる方法や、別の固体酸性度又はアルカリ性を示すもので活性点の固体酸性度を制御する方法が考えられ、シリコン化合物類、リン化合物類或いはマグネシウム化合物類等の添加が提案されている。

一方結晶の大きさを制御することにより、結晶内の分子形状選択性を有する活性点の数と結晶外表面又はその近傍の形状選択性を有しない活性点の数の割合を制御する方法も知られている。例えば結晶を大きくすると、結晶内の活性点の割合は相対的に増加し形状選択性は高くなる。しかしながらこの方法によれば、反応物の活性点への接近及び又は接触が相対的に制限される結果全体としての反応活性が低くなる。又、逆に結晶を小さくすると、結晶外表面又はその近傍の活性点の割合が相対的に増加する結果形状選択性は低下するものの、反応物の活性点への接近及び又は接触の機会が相対的に増加するため、反応活性は高くなる。

結晶性アルミニノ珪酸塩の AlO_4 四面体の電荷は、結晶内に陽イオンを保持することにより平衡が保たれている。そしてこれら陽イオンは、種々の方法によりイオン交換されて、水素型或いは金属イオン交換型となって、固体酸触媒として機能することはよく知られた理論である。

天然の結晶性アルミニノ珪酸塩では、その陽イオ

ンは元素周期律表第Ⅰ族又は同表第Ⅱ族の金属陽イオンであるが、近年においては、例えばテトラアルキルアンモニウムイオンの如き有機陽イオンを含有する合成結晶性アルミニウム酸塩も知られている。

更に近年においては、実質的に無機反応材料のみからなる水性反応混合物から、結晶性アルミニウム酸塩を製造する方法が開示されている（特開昭58-45111号）。

それは酸化物のモル比で表示して、 $0.8 \sim 1.5 M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot 10 \sim 100 SiO_2 \cdot ZH_2O$ （ここでMは、金属陽イオンであり、nは、その金属陽イオンの原子価であり、Zは、0～40である。）の化学組成を有し、且つ、少なくとも次表に表わした格子面間隔、即ち、d-距離を示す粉末X線回折图形を有する結晶性アルミニウム酸塩に関するものである。

格子面間隔 d (A) 相対強度 (1/1.)

1.1.2 ± 0.2 S.

1.0.1 ± 0.2	S.
7.5 ± 0.15	W.
6.03 ± 0.1	M.
4.26 ± 0.07	M.
3.86 ± 0.05	V. S.
3.82 ± 0.05	S.
3.76 ± 0.05	S.
3.72 ± 0.05	S.
3.64 ± 0.05	S.

上記の如き、X線回折图形により特徴づけられる結晶構造を有するアルミニウム酸塩は、TSZと命名されている。

上表の相対強度において「V. S.」は最強、「S.」は強、「M.」は中強、「W.」は弱、「V. W.」は非常に弱いことを示す。

又、常法とは別の粉末X線回折分析による、とりわけ精度の高い 2θ （θはブラック角）の測定結果の解析から、該発明による結晶性アルミニウム酸塩（TSZ）は結晶学的に单斜晶系に属すると結論されている。実質的に無機反応材料のみから

1.1

なる水性反応混合物からTSZを製造する場合、水性反応混合物中の SiO_2/Al_2O_3 比及び Na_2O/SiO_2 比を制御することにより、結晶粒子径を制御することも可能である（特願昭58-30797号、同58-46684号）。

一方、ゼオライト触媒を工業的に使用する場合、例えば気体及び液体供給原料の固定床或いは接触分解のような流動床操作に使用される場合には、ある種の形状を付与した粒子、例えばペレット型粒子、小球形粒子で供給する。一般に、成型粒子の強度は構成する粒子の大きさ、充填構造、粒子の配位数、粒子の形状等によって変化し、更に形成された細孔容積や細孔半径により変化する。特に、成型ゼオライト触媒は色々な形状を有する結晶粒子の集合体で、細孔構造は所謂二元細孔構造で結晶粒子そのものが持つミクロ孔と結晶粒子間に形成されるマクロ孔とで構成される。しかし、このような結晶粒子同志では通常の場合、殆ど結合力を有せず、なんらかのバインダーを用いて成型し、ペレットの強度を付与している。この場合、

1.2

気相反応は一般に大きな空間速度で行われ、又、重質油の液相反応では触媒表面からの拡散が限定されるために、殆ど触媒粒子の外表面のみが利用される（米国特許第3,966,644号においてこの拡散限度は約1/120インチであることが示されている）ことから、活性を有するゼオライト触媒表面の面積をできるだけ大きくすることが望まれる。このような従来の要求は、実質的に結晶性アルミニウム酸塩のみからなるバインダーレスゼオライト（特願昭58-39721号）によって解決することができる。

又、従来から触媒を用いた芳香族類の異性化反応については広く知られているが、p-或いはm-キシレンの工業的重要性が高いために、特にC8芳香族類の異性化反応について、多くの改良方法が開発されてきた。

《発明が解決しようとする問題点》

一般に、素原料中に含まれるエチルベンゼンが、p-及びm-キシレンとその沸点において差が小さく、蒸留によってエチルベンゼンを分離回収す

るのに多大のエネルギーを要することから、エチルベンゼンを分離容易な他の炭化水素に転化することが好ましく、この転化反応に際してキシレンの損失量をより小さく抑えることが望まれ、又、異性化工程の操作条件は、運転コスト等の点から温和である程が都合である。この目的のために、従来、触媒として所謂ZSM-5やモルデナイト等のゼオライトを使用していた。しかしながら、これらの触媒を使用した場合には、①エチルベンゼンの転化量を増大させるとキシレンの損失量も顕著に増大する、②エチルベンゼンの転化量を増大せしめるためには高い反応温度を必要とする、③p-キシレンの生成量が十分でない、及び④触媒であるゼオライトの結晶寸法が特定の範囲でのみ有効であったり、多成分系の金属の含有を必須とする等により触媒の製造が複雑となるために触媒価格が高価となる等の多くの欠点を有していた。

本発明者等は、上記の欠点を解決すべく鋭意検討の結果、一定範囲のバインダーレスゼオライトがC8芳香族の転化反応に特に有効であることを

見いだし本発明に到達したものである。

従って、本発明の第1の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために優れた触媒を提供することである。

本発明の第2の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として優れたバインダーレスゼオライトを提供することである。

本発明の第3の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために優れたバインダーレスゼオライト触媒を製造するためのバインダーレスゼオライトの処理方法を提供することである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明の上記の諸目的は、結晶性アルミニウム塩及びバインダーからなるベレット型、異形型または中空型の成型体を水熱反応処理することにより、バインダーを結晶性アルミニウム塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトであって、①該バインダーレスゼオライトが有する2次細孔が、水銀圧入法により求めた細孔半径が7.5~75.000 Åの範囲であって、平均細孔

15

半径が1000~15,000 Åの範囲にあり、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれ、細孔容積が0.2~1.0cc/gであり、且つ②バインダーレスゼオライトの結晶性アルミニウム塩の交換性陽イオンの少なくとも一部がアルカリ金属以外の陽イオンによって置換されているバインダーレスゼオライト及びその製造方法によって達成された。

本発明における炭素数8の芳香族炭化水素は、異性化に供されるものであり、具体的にはエチルベンゼン及びキシレンを意味する。

本発明においては、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として、バインダーレスゼオライトを使用する。このバインダーレスゼオライトは触媒粒子とバインダーを混練して成型した従来の触媒成型物とは異なり、バインダーも結晶化して触媒として作用するのみならず、バインダーレスゼオライトの2次細孔を制御することもできるので、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として極めて有効に作用する。この場合に使用する

16

バインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミニウム塩としては、特に前述のTSZ及びモルデナイトが好ましい。

本発明において、どのような2次細孔が炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために特に有効となるかの理論的解明はなされていないが、その細孔半径が7.5~75.000 Åの範囲において、平均細孔半径が1,000~15,000 Åの範囲にあり、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれることが好ましい。又、細孔容積は0.2~1.0cc/gであることが好ましい。

前記TSZ結晶性アルミニウム塩は、常法の粉末X線回折によって得られるX線回折图形によって特徴づけられる。即ち、 $2\theta = 14.7^\circ$ ($d = 6.03 \text{ \AA}$) の単一線 (Single) であること、及び $2\theta = 23^\circ$ ($d = 3.86 \text{ \AA}$) 及び $2\theta = 23.3^\circ$ ($d = 3.82 \text{ \AA}$) の両回折線が明瞭に分離している点で従来提案されている結晶性ゼオライトの結晶構造と大きく異

17

—241—

18

なる。かかる特異的なX線回折图形は、合成アルミニノ珪酸塩の置換陽イオンの変化、特に水素イオン型への変化、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化等によっても、その格子面間隔は著しい変化を受けるものではない。このようなTSZの合成法は特開昭58-45111号に記載されている。

本発明にかかるバインダーレスゼオライト触媒の製造工程の概略は次のようである。

- ①原料粉体を製造する工程
- ②バインダー用のアルミニノシリケートゲルを
 製造する工程。
- ③原料粉体とバインダーを混練し成型する工程。
- ④成型物を乾燥又は焼成する工程。
- ⑤成型物を水熱処理する工程。
- ⑥合成したバインダーレスゼオライトの交換性
 陽イオンをイオン交換する工程。
- ⑦必要に応じ、イオン交換の過程及び／又はイ
 オン交換の後に焼成を行う工程。

本発明において使用する原料粉体とは、予め合
成された結晶性アルミニノ珪酸塩を意味する。この

ような原料粉体として用いる予め合成された結晶性アルミニノ珪酸塩としては、TSZ結晶性アルミニノ珪酸塩及びモルデナイトから選ばれた1種又はそれらの混合物を使用することが好ましいが、更に他の結晶性アルミニノ珪酸塩例えばZSM-5を加えることもできる。

本発明において使用する上記モルデナイトは天然のものとは区別し、合成モルデナイト或いはラージポートモルデナイトと呼ばれているものであり、その結晶は、格子定数 $a = 1.8, 1.3 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.0, 4.9 \text{ \AA}$ 、 $c = 7, 5.2 \text{ \AA}$ の斜方晶系に属し、その細孔は12員酸素環から成る細孔半径 $6, 7 \times 7, 0 \text{ \AA}$ のチャンネルと、8員酸素環からなる細孔半径 $2, 9 \times 5, 7 \text{ \AA}$ のチャンネルを有するものである。

本発明で用いる予め合成された結晶性アルミニノ珪酸塩は、未焼成の合成されたままのもので十分であり、更に完全な結晶の形でなくてもよく、単に予備結晶させただけであり、非晶質に近いX線回折图形を示すアルミニノ珪酸塩を用いることでも

19

きる。特に原料粉体として小粒径の結晶性アルミニノ珪酸塩を使用した場合には活性及び強度に優れたバインダーレスゼオライトを得ることができて好ましい。又、原料粉体の製造においては、ゲルの流動性を改善する目的で、例えば NaCl 等の鉱化剤を添加しても良い。

TSZ結晶性アルミニノ珪酸塩はシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水及びアルカリ金属の中性塩を含有する、実質的な無機反応材料からなる水性反応混合物から製造されるが、その水性反応混合物の組成は酸化物のモル比で表すと次の如くである。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0~1.30
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.01~0.5
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{M}_2/\text{nO})/\text{SiO}_2$	0.03~0.3
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{M}_2/\text{nO})$	1.50~8.00
X^-/SiO_2	0.01~2.0

20

上式において、Mは元素周期律表の第Ⅰ族及び第Ⅱ族、好ましくはリチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムから選択される金属陽イオンであり、nはその金属陽イオンの原子価であり、X⁻は沈殿助剤及び／又は鉱化剤の塩のイオンである。 M_2/nO 及び Na_2O はそれぞれ遊離の M_2/nO 及び Na_2O であり、一般に水酸化物及びゼオライト合成において効果を示すような極弱酸塩、例えばアルミニン酸塩、珪酸塩等の形態である。又、上記の「遊離の Na_2O 」は、硫酸アルミニウム、硫酸、塩酸又は硝酸等の添加により調節することができる。

上記のようにして調製した水性反応混合物を結晶が生成するまで結晶化温度に加热維持することによりTSZ結晶性アルミニノ珪酸塩を製造することが出来る。製造条件は、例えば、自己圧下約120℃~約230℃で約10時間~10日間維持することにより実現される。

又、TSZ結晶性アルミニノ珪酸塩は上記水性反応混合物の組成比の内、特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

3モル比と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比とを変化させることにより、生成する結晶性アルミニノ珪酸塩の結晶粒径が変化する。即ち、水性反応混合物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に応じて $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を変化させて $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3モル比が同等になるようにした上で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比を変化させた場合には、略同等の結晶粒径を有する結晶性アルミニノ珪酸塩が生成する。これに対し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を1~1.5の範囲で変えることにより、約0.1~約1.0μの範囲で、所望する結晶粒径を有する結晶性アルミニノ珪酸塩を製造することができる。

23

それ逆離の M_2/nO 及び Na_2O であり、一般に水酸化物及びゼオライト合成において効果を示すような極弱酸塩、例えばアルミン酸塩、珪酸塩等の形態である。又、上記の「逆離の Na_2O 」は、硫酸アルミニウム、硫酸、塩酸又は硝酸等の添加により調節することができる。

従って、上記の水性反応混合物を結晶が生成する迄結晶化温度に加熱維持することによりハイシリカモルデナイトを製造することができる。このような製造条件は、例えば、自己圧下約120℃~約230℃で約10時間~10日間維持することにより実現される。

本発明において使用するバインダーとしてのアルミニノシリケートゲルは、原料粉体の前駆体である水性反応混合物を一定時間熟成後、濾別し、アルミニノシリケートゲルまたは成型体が結晶化するのに可能であり、かつ過度の結晶化が起らぬるような組成範囲になるまで洗浄した後、十分水切りを行ない、含水率(乾燥基準)を約6.5重量%から約9.5重量%にし、混練時に特に水分の添加

次に、本発明で使用する原料粉末としてのモルデナイトの製造方法について説明する。

本発明で使用することのできるモルデナイトは前記した公知の方法により製造することができるが、好ましくはシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水及び必要に応じアルカリ金属の中性塩を含有する、実質的な無機反応材料からなる水性反応混合物から製造される。その組成は酸化物のモル比で表すと次の如くである。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.6~3.5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.05~0.5
$(\text{Na}_2\text{O} + M_2/nO)/\text{SiO}_2$	0.05~0.5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + M_2/nO)$	150~800

上式において、Mは元素周期律表の第Ⅰ族及び第Ⅱ族、好ましくはリチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムから選択される金属陽イオンであり、nはその金属陽イオンの原子価である。 M_2/nO 及び Na_2O はそれ

24

を必要としないように調整するのが好ましい。

上記アルミニノシリケートゲルを製造するための水性反応混合物の好ましい組成は、酸化物のモル比で表すと

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 1.2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0~1.00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.01~0.20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5~15.0

であり、好ましくは

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 1.5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.5~8.0
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.02~0.15
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~13.0

であるが、特にモルデナイトを原料粉体として使用する場合には、上記の条件のうち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、1.0~6.0、好ましくは1.5~4.0である。ここで、 Na_2O は前述の場合と同様である。

バインダー中のアルカリ量は、バインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。

25

—243—

26

つまり、アルカリ量が少ないと結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりすることがあり、またアルカリ量が多い場合は、過度の結晶成長により大きな結晶を生成したり、他の好ましくない結晶相が生成したり、或いは粉化などの原因となることがあるので、特定の組成範囲にするのが好ましい。

バインダーとしてのもう一つの重要な要素は、成型されたペレットの強度付与であるが、これは、アルミニノシリケートゲルの粘着性、成型性あるいは乾燥収縮力といったものに強く影響されるので、アルミニノシリケートゲルの調製時には、分散性の良いコロイド状粒子にすることが好ましい。

本発明においては、必要に応じてアルカリ金属の中性塩を沈殿助剤として少量添加することができるが搅拌及び後処理等ゲルの取り扱い上問題がなければ添加しない方が好ましいこともある。

本発明において、上記の如く製造された原料粉末及びアルミニノシリケートゲルを混練してペレットに成型するに際し、あらかじめ準備された原料

粉末を20～80重量%と、あらかじめ組成を調整したアルミニノシリケートゲル80～20重量%とを混練して成型することにより、強度の強いペレットが得られ、これを水熱処理することにより、結晶粒子間に生ずる独特な2次細孔を有し、かつ実用に十分耐えうる強度を保持した、実質的に結晶質アルミニノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトが得られる。

上記原料粉末の混合割合が約20重量%より少ないと、ペレットの強度は強くなる傾向にあるが、乾燥または焼成によりペレットの収縮、それに伴うクラックの発生など、安定した物性のものが得られにくいことがあり、又、原料粉末の混合割合が約80重量%より多い場合十分なペレット強度を得られないことがあります、再現性良く製造するためには、上記混合割合にすることが好ましい。

また、原料粉末の粒径が比較的小さい場合には、強度の強いペレットが得られる傾向にあり、しかも水熱処理後も、強度が維持されることが多く好ましい。一方、原料粉末の粒径が比較的大きい場

合には、ペレットの強度そのものは、上記のものとあまり変わらないが、水熱処理を行うことにより、強度が低下する傾向にあり好ましくない。

なお、あらかじめ準備された原料粉末とバインダーとして使用されるアルミニノシリケートゲルの組成は、それぞれ異なったものを使用してもよいが、略同一にするのが、特に触撃性能の良好なバインダーレスゼオライトを得ることができて好ましい。

上記、混練したものを成型するに際し、成型助剤を使用することができる。成型助剤としては、通常の押し出し成型に用いられる公知のもので、後処理で焼失する有機系のものが好ましい。しかしながら、ペレットの最終的な強度を考えた場合には、成型助剤の添加は必要最少限とするか、あるいは添加しない方が好ましい。

なお、アルミニノシリケートゲルのアルカリ量に過不足がある場合、混練前あるいは混練中に所定の値に調整するのが好ましい。

成型されたペレットは、できるだけ乾燥収縮等

で歪みがこないような条件、例えば風乾を充分行った後、50～200℃、好ましくは100～150℃で加熱する。もし、乾燥によりペレットの強度が十分であれば焼成の必要はないが、十分でない場合や成型助剤を使用した場合には、400～700℃、好ましくは450～600℃で焼成するのが好ましい。乾燥状態及び焼成後でも水熱処理することによりバインダーレスゼオライトを製造することができる。

成型体のアルカリ量は、本発明におけるバインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。即ち、アルカリ量が少ないと結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりする。又、結晶化させるためにアルカリ不足分を外部から添加することができるが、この場合成型体の表面からの結晶化が起こりやすく、成型体の結晶化が均一に進行しないため粉化の原因になったり、更には成型体の強度低下に繋がるので好ましくない。

一方、アルカリ量が過度に多い場合、結晶化に

要する時間は短縮されるが、大きな結晶粒子に成長したりすることがあり、成型体の強度を弱めたり、又他の結晶相が生成したりして好ましくない。

さらに、本発明におけるバインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素として、水熱処理時の溶液と成型体の比（重量比）がある。

水熱反応が進行するにつれて、成型体又はバインダーの組成が、ゼオライトの組成に近くなり、 $N = 20 / A = 203$ モル比が 1 に近づいてくる。

そこで、余った $N = 20$ 相当分が水熱反応の進行と共に、溶液中に出てくる。そのため、成型体の組成が一定の場合、溶液の量が少なければ、溶液のアルカリ濃度は濃くなり、溶液の量が多くれば、溶液のアルカリ濃度は、相対的に薄くなる。従って、成型体の組成を上記の範囲とし、且つ、 $H_2O / \text{成型体の重量比} = 10$ 以下、好ましくは、1~9 の範囲にすることにより、水熱処理するに際し鉱化剤、特にナトリウム塩を添加しなくても容易にバインダーレスゼオライトを合成することができます。

3 1

成したりするので好ましくない。ペレットを水熱処理する際、特に攪拌の必要はないが、少なくとも界全体の均質な伝熱を図る上で攪拌するのが好ましい。

又、使用する水溶液は、ペレット自体があらかじめ結晶化可能な組成比に調整されている場合には、水のみでもよいが、結晶化の速度を早めたり時間を短縮するために鉱化剤を使用しても良い。特に、この選択は結晶粒子の成長程度、更にはこれが及ぼす物性、あるいは触媒性能の面から決めるのが好ましい。

ペレットは、水又は水溶液と共に密閉容器、例えば鉄製、ステンレス製あるいはテフロンで内張りしたオートクレーブに入れて自己圧のもとで結晶化させる。

このようにして得られた実質的に結晶性アルミニノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトは、水洗し、乾燥したままで後処理を行うことができるが、必要に応じて焼成することがある。

乾燥は、50~250℃好ましくは100~2

バインダーレスゼオライト触媒を合成する場合において、水熱反応に用いる固体の形状は、特に限定されるものではないが、成型のしやすさ、成形は触媒として使用する場合の使用効率の点から、特にペレット型、異形型（Polylobal）、中空円筒型（hollow tube）であることが好ましく、大きさとしては、取扱の上から、外径 1.5 mm 程度のものが好ましい。

本発明の水熱反応は、特開昭58-45111号に開示した方法によって行うことが出来る。

結晶化のための条件は、結晶が生成するまで結晶化温度に加熱維持することで、特に限定されないが、例えば、温度約 120℃~230℃であり、時間は約 10 時間~約 10 日間である。

好ましい結晶化の条件は、乾燥又は焼成したペレットの組成比及び水溶液とペレットの重量比などに依存するが、温度が高い程時間が短く、温度が低い程長い時間を要するのが一般的である。

しかしながら、過度に低い温度或いは過度に高い温度では、非晶質になつたり望まざる結晶を生

3 2

0℃で、10 分以上好ましくは 30 分~48 時間行われる。焼成は 300~700℃で 10 分以上好ましくは 400~600℃で 30 分から 24 時間行われる。

このようにして得られた、実質的に結晶性アルミニノ珪酸塩のみからなるバインダーレスゼオライトは、結晶粒子間に形成されるマクロ孔が数千人にシャープな分布を有する上、実用に耐え得る強度を有する。

本発明にかかる実質的に結晶性アルミニノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライト触媒は、その製造方法を調節することにより、その細孔半径や細孔容積を調節することができるが、特に、水銀圧入法により測定した全細孔容積が 0.2 cc/g~1.0 cc/g であり、細孔半径が 7.5~75.000 Å の範囲において平均細孔半径が 1.000~15.000 Å であって、細孔容積の 25% 以上が該平均細孔半径の ±20% の範囲に含まれるものが好ましい。又、結晶粒子は触媒体としての強度の点から比較的小さな結晶粒子で構成

されるものが好ましい。

バインダーレスゼオライトが有する2次細孔の半径を測定する方法は必ずしも確立しているものではないが、その平均の半径は、所謂水銀圧入法によって推定することが出来る。本発明においては、この水銀圧入法で得られる全細孔容積の1/2の細孔容積累積値を示す半径を、平均細孔半径と定義するが、この細孔半径の大きさは実質的な触媒表面積に關係するばかりでなく、反応する分子及び生成した分子の拡散速度にも影響すること等、触媒活性の観点から重要である。

本発明に使用される原料粉末粒子の形状や大きさ、及び本発明によって製造したバインダーレスゼオライトの構成粒子の形状や大きさは、顕微鏡観察によって測定する。

本発明においては、原料粉末あるいは結晶粒子の大きさは、(短軸の長さ) × (長軸の長さ)をもって表示する。

原料粉末及び結晶粒子の短軸は、短軸にあたる部分の断面が、円状または、梢円状の場合には、そ

の長軸にあたる部分を測定し、又、その断面が、角状の場合は、長軸にあたる部分を測定した。

原料粉末及び結晶粒子の長軸は、長軸にあたる部分の断面の最長径または最長辺を測定した。

以上、原料粉末及び結晶粒子の形態を判断できるように少なくとも100個の、通常は200~300個の顯微鏡観察を行うことができる。

本発明においては、このようにして得られたバインダーレスゼオライトを炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として使用するために、更にイオン交換処理をする。この場合の交換イオンとしては、アンモニウムイオン、水素イオン、あるいは2価、3価金属陽イオン、例えば遷移金属イオン、希土類金属イオン等があるが、特にアンモニウムイオンが好ましい。これらのイオンでバインダーレスゼオライトを形成する粘土性アルミニウム酸塩の陽イオンを交換することにより、本発明のバインダーレスゼオライトに固体酸性を付与することができる。

イオン交換は、公知のごとく導入すべきイオン

35

を含む水溶性液で未交換のバインダーレスゼオライトを処理することにより行われる。この場合、アンモニウムイオンと同時にアルカリ金属以外の金属の陽イオンをも導入した場合には、特に良好な結果を得ることができる。このように、アンモニウムイオンと他のイオンの同時導入の方法としては、導入したいイオンを含有する水溶性液で別々に複数回の処理をおこなってもよいが、アンモニウムイオンと他の導入したいイオンとを含有する水溶性液で1度に処理することもできる。このような処理液としては、特にアルカリ金属以外の金属からなるアンミン錯体を溶解した処理液を好ましく使用することができる。特にバラジウム及び/又は白金のアンミン錯イオンで処理した場合には、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として極めて優れた性能を示す。

本発明においては上記のイオン交換の後、又はイオン交換が複数回行われる場合には、イオン交換とイオン交換の間に、水洗及び乾燥に続き焼成処理することができる。この焼成処理により、処

36

理時に混入することのある有機物その他の不溶物質を消失せしめ、触媒としての性能を向上せしめると同時に、合成されたバインダーレスゼオライトの触媒性能の再現性を良好なものとすることができる。

上記焼成は公知の方法により行うことができるが、理由は必ずしも明らかではないが、特にステークの存在下に行って得た場合にも、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として良好なバインダーレスゼオライトを得ることができる。

本発明においては、更に、イオン交換以外に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン、モリブデン、タンクステン、バナジウム、レニウム、白金、ロジウム、ルチニウム、バラジウムなどの成分を含浸操作により担持することもできる。

本発明の異性化反応の転化条件は、温度：250°C~500°C、圧力：大気圧~60kg/cm²、流速は当量空間速度(WHSV)で表して0.5~5.0W/H/W、水素/原料炭化水素の比：0~1.0モル/モルであり、更に好ましくは、温度

37

38

: 300°C ~ 430°C、圧力: 大気圧 ~ 30 kg/cm²、流量は重量空間速度 (WHSV) で表して 2 ~ 30 W/H/W、水素/原料炭化水素の比: 0.5 ~ 5 モル/モルである。

C8 芳香族炭化水素として、特にエチルベンゼンを含有する原料を使用した場合には、エチルベンゼンを従来になく高効率でキシレンに異性化せしめることができるのみならず、p-キシレン平衡到達率が高いので、特にパラキシレンの生産に有利な異性化方法を達成することができる。又、従来の触媒に比し、エチルベンゼンの除去を十分に達成することのできる条件であっても、キシレンの損失率を低く抑制することができる。

上記の特徴を有する本発明の異性化方法は、比較的温かな条件で達成することができ、特に、反応温度を従来の場合より低下させることができるので、装置設備或いは操作に要するエネルギーコストを低減させることもできる。

《発明の効果》

本発明によって得られたバインダーレスゼオライトは、全体の結晶性が良好であり、バインダーが結晶化した部分は原料粉末の結晶とは、顕微鏡写真では区別が出来ない程一体となったゼオライト構造体である。又、2次細孔が一定の条件を満たすように制御されているので、実用的強度を十分に有するのみならず、エチルベンゼンを高効率で工業的に有用なキシレン及びその他の炭化水素へ転化せしめることができると同時に、キシレンを異性化せしめることができ、しかもキシレンの損失率を抑制することができるので、特にエチルベンゼンとキシレンを含有する炭化水素原料から、キシレンを選択的に回収する場合に極めて有効である。

以下本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

以下余白

39

《実施例》

実施例 1.

触媒の調製

《結晶性アルミニノ珪酸塩(TSZ)粉末の調製》

292.5 g の純水中に 12.5 g のアルミニ酸ソーダ ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 35.7$ 重量%、 $\text{Na}_2\text{O} : 29.1$ 重量%) を溶解し、これを 273.8 g の日本工業規格第 3 号の水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} : 9.83$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 28.6$ 重量%: 以下 3 号水ガラスと略す) と純水 135.7 g の水ガラス溶液に添加し均一溶液とした (A 液)。次に、濃塩酸 (35%) 83.7 g と純水 175.5 g とで塩酸水溶液 (B 液) を調製した。

更に塩化ナトリウム溶液 (塩化ナトリウム 48.6 g、純水 607.4 g) を調製し、攪拌しながら A 液及び B 液を添加し、水性反応混合物を得た。

調製した水性反応混合物を SUS 製オートクレープに張り込み昇温し、自己圧において 185°C で 48 時間加热維持した。攪拌は 300 rpm で行った。

40

結晶化した固体生成物を滤過分離し、水で洗浄後 110°C で 16 時間乾燥した。この生成物の粉末 X 線回折分析をしたところ、TSZ 結晶性アルミニノ珪酸塩であった。又、結晶粒子の大きさを電子顕微鏡観察により測定したところ、短軸が約 0.4 μm、長軸が約 1.7 μm であった。

《アルミニシリケートゲルの調製》

硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 15.4$ 重量%) 65.9 g、9.5% 硫酸 33.8 g、純水 420 g の硫酸アルミニウム水溶液と、3 号水ガラス 606 g、純水 306 g の水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム水溶液 (塩化ナトリウム 35 g、純水 1200 g) に添加し、攪拌しながら混合した。生成したアルミニシリケートゲルを滤過し約 7 L の純水で洗浄した後、水切りを行い、含水率を測定したところ、86.4 重量% (乾燥基準) であった。

《ペレットの調製》

以上の操作により得られた TSZ 粉末 75 g、アルミニシリケートゲル 551 g 及び水酸化ナト

41

-247-

42

リウム 0.73 g をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約 1.5 mm ベレットに成型した。

ベレットを約 110 °C で 1.6 時間乾燥した後、一部を分取し化学分析したところ、SiO₂ が 8.5.1 重量%、Al₂O₃ が 5.6.2 重量%、Na₂O が 4.7.4 重量%、900 °C における灼熱減量が 3.9.5 重量% であった。酸化物の組成比(モル比)で表すと、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.39$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.7$$

《ベレットの結晶化》

ベレットを更に 600 °C で約 3 時間仮焼した後 87.5 g を分取し、純水 613 g と共に、1 L の SUS 製オートクレーブに張り込み、181 °C で 64 時間結晶化を行った。搅拌は回転数 1.50 rpm で行った。

降温後、ベレットをオートクレーブから抜き出し、洗浄後、乾燥し、粉末 X 線回折分析を行い、高純度の実質的に TSZ 結晶性アルミニノ珪酸塩の

回折パターンを得た。又、電子顕微鏡観察からも、結晶性物質が殆どでありアルミニシリケートゲルが結晶化したことが明らかであった。

更に、水銀圧入法で細孔分布を測定したところ平均細孔半径は 2200 Å、全細孔容積は 0.495 cc/g であり、平均細孔半径の ± 20 % の範囲に全体の細孔容積の 31 % が含まれることが判明した。

このベレットの乾燥後の破壊強度は 1.8 kg / 3 mm であり、十分に実用に耐え得る強度を示した。

実施例 2 及び 3.

結晶性アルミニノ珪酸塩 (TSZ) 粉末の調製は、濃塩酸の使用量を 75.5 g (実施例 2 の場合) 及び 89.1 g (実施例 3 の場合) とした他は実施例 1 と同様にして調製した。

得られた固体生成物の粉末 X 線回折分析をしたところ、実施例 2 及び実施例 3 の何れの場合も TSZ 結晶性アルミニノ珪酸塩であった。又、結晶の大きさを顕微鏡観察により測定したところ、実施

4.3

例 2 では短軸が約 0.7 μm、長軸が約 1.9 μm であり、実施例 3 の場合には、短軸が 0.2 μm、長軸が約 0.6 μm であった。

この場合、アルミニシリケートゲル及びベレットは実施例 1 と同様の方法で調製した。ベレットの化学分析をしたところ次の結果が得られた。

実施例 2 (重量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	灼熱減量
84.8	5.74	4.46	4.02
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	= 1.28		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	= 25.1		

実施例 3 (重量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	灼熱減量
85.4	5.59	4.53	3.97
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	= 1.33		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	= 26.0		

ベレットの結晶化は、実施例 1 と同様の方法を行った。結晶化後の生成物の粉末 X 線回折分析を

4.4

行い、高純度の実質的に TSZ の回折パターンを得た。又、電子顕微鏡観察でも結晶性物質が殆どであり、アルミニシリケートゲルが結晶化したことが明らかであった。

更に、水銀圧入法による細孔分布の測定及び破壊強度の測定をしたところ次の結果であった。

実施例 2 実施例 3

全細孔容積 (cc/g)	0.652	0.346
平均細孔半径の ± 20 % の範囲にある細孔容積 (%)	25.2	34.0
平均細孔半径 (Å)	7510	1240
破壊強度 (kg / 3 mm)	1.1	3.1

実施例 4.

194.8 g の純水中に 29.6 g の硫酸アルミニウム (Al₂O₃: 15.4 重量%) を溶解しこれに 22.5 g の濃硫酸 (95 重量%) を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した (A 液)。一方、280.8 g の 3 号水ガラスに 142 g の純水を添加し、搅拌し水ガラス溶液とした (

B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液 (NaCl : 8.6, 2g, H₂O : 55.6, 1g) に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をSUS製オートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で40時間加热維持した。結晶化終了後、固体生成物を滤過分離し、水で洗净後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミニウム塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.91$$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.8$ であり、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは短軸が約0.3μm、長軸が約1.5μmであった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミニウムシリケートゲル362.3g(含水率8.6, 2重量%)をニードラーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

47

110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミニウム塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.550cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の28.7%が含まれること及び、平均細孔半径が1.750Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡写真的観察結果から、比較的小さな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は2.5kg/3mmであり、強度的に工業的にも十分に耐え得るものであった。

以下余白

ここで使用したアルミニウムシリケートゲルは硫酸アルミニウム59.8g、95%硫酸36.8g、純水389.6gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス561.6g、純水284.0gの水ガラス水溶液、塩化ナトリウム32.4g、純水1112gに添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミニウムシリケートゲルを滤過し約72の純水で洗净した後、十分に水切りを行い生成したものである。このアルミニウムシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.3$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.08$$

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム25gと共にオート・クレーブに入れ、180℃で40時間結晶化を行った。結晶化操作の終了後、ペレットを滤別し純水で洗净後、

48

実施例5.

292.5gの純水中に9.3gのアルミニウムソーダ (Al_2O_3 : 35.7重量%、 Na_2O : 29.1重量%) を溶解し、これを273.8gの3号水ガラスと純水135.7gの水ガラス溶液に添加し均一溶液とした。次に、得られた溶液を塩酸溶液(3.5%塩酸80.6g、純水175.5g)と共に塩化ナトリウム溶液(塩化ナトリウム48.6g、純水403.7g)に添加し、水性反応混合物を得た。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で28時間加热維持した。

結晶化した固体生成物を滤過分離し、水で洗净後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミニウム塩であった。化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.94$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37.1$$

又、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは、短軸が約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、長軸が約 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル312.5g(含水率84.0重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmベレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウム38.6g、95%硫酸32.0g、純水330gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス476.2g、純水240.8gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム27.2g、純水942.8g)に添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミノシリケートゲルを撹過し約7Lの純水で洗浄した後、十分に水切りを行い作製したものである。このアルミノシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.3$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.3.5$$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.07$ であった。

成型したベレットを約110°Cで乾燥した後、更に600°Cで約3時間仮焼した。次に、仮焼後のベレット50gを分取し、純水300gと共にオート・クレープに入れ、180°Cで40時間結晶化をおこなった。結晶化操作の終了後、ベレットを撹過し純水で洗浄後、110°Cで乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は 0.570 cc/g であり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の27.5%が含まれること及び、平均細孔半径が4.500Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡観察の結果から、比較的小さな結晶粒子によって構成されていることが確認された。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は 1.6 kg/mm^2 であり、強度的に工業的

51

にも十分に耐え得るものであった。

比較例1.

194.8gの純水中に17.7gの硫酸アルミニウム(Al_2O_3 :15.4重量%)を溶解しこれに16.9gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した(A液)。一方、280.8gの3号水ガラスに142gの純水を添加し、攪拌し水ガラス溶液とした(B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液(NaCl :86.2g、 H_2O :556.1g)に添加し、水性反応混合物を調整した。

調製した水性反応混合物をSUS製オートクレープに張り込み昇温し、自己圧において180°Cで16時間加熱維持した。結晶化終了後、固体生成物を撹過分離し、純水で洗浄後110°Cで16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.30$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 44.2$$
であり、

52

電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは短軸が約 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 、長軸が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル373.1g(含水率86.6重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmベレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは実施例5と同じ方法で調製した。このアルミノシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.1$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34.5$$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.09$ であった。

成型したベレットを約110°Cで乾燥した後、更に600°Cで約3時間仮焼した。次に、仮焼後のベレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム24gと共にオート・クレープに入れ、180°Cで20時間結晶化をおこなった。結晶化

操作の終了後、ペレットを離別し純水で洗浄後、110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミニノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.555cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の24.1%が含まれること及び、平均細孔半径が17.000Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡写真の観察結果から、比較的大きな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は非常に弱いものであった。

実施例6.

162.3gの純水中に24.9gの硫酸アルミニウム(AE203:15.4重量%)を溶解しこれに18.9gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した(A液)。一方、236.6gの3号水ガラスに118.

3gの純水を添加し、攪拌し水ガラス溶液とした(B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液(NaCl:71.8g、H2O:463.4g)に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で40時間加热維持した。結晶化終了後、固体生成物を通過分離し、水で洗浄後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミニノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.01$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.3$$
 であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミニシリケートゲル380g(含水率8.6、8重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ここで使用したアルミニシリケートゲルは硫酸アルミニウム24.9g、9.5%硫酸15.4g、

55

純水162.3gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス236.6g、純水118.3gの水ガラス水溶液を、純水463.4g中に添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミニシリケートゲルを通過し純水で洗浄した後、十分に水切りを行ったものである。

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、1部を分取し化学分析をした結果、ペレットの組成比(モル比)は

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.34$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29.2$$
 であった。

これを更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット80gを分取し、純水990g、塩化ナトリウム69gと共にオート・クレーブに入れ、180℃で40時間結晶化を行った。結晶化操作の終了後、ペレットを離別し純水で洗浄後、110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミニノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

56

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.524cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の43%が含まれること及び、平均細孔半径が1.900Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡写真の観察結果から、比較的小さな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は2.8kg/3mmであり、強度的に工業的にも十分に耐え得るものであった。

実施例7.

194.8gの純水中に38.5gの硫酸アルミニウムを溶解しこれに14.1gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した。これを、280.8gの3号水ガラス、698.1gの純水及び塩化ナトリウム54gを溶解した水ガラス溶液に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み、約0.7℃/min程度で昇温し、自己

圧において182℃で20時間加熱維持した。

生成物を過過分離し、水で洗浄後110℃で乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ及びモルデナイトの回折图形を示す結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.95$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.8$$

であった。又、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは、短軸が約0.8μm、長軸が約2μmであった。

上記の如くして得られた原料粉末50gとアルミノシリケートゲル324.7gをニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmベレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウムを61.8gとし、9.5%硫酸を21.8gとした他は実施例5と同様にして調製した。このアルミノシリケートゲルの化学分析から

求めた組成(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.3$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.2$$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.10$ であった。

成型したベレットを約110℃で乾燥した後、これを更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のベレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム48gと共にオート・クレープに入れ、100℃で40時間結晶化をおこなった。結晶化操作の終了後、ベレットを漉別し純水で洗浄後、110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.482cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の33.8%が含まれること及び、平均細孔半径が2.30Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡観察の結果から、比較的小さな

59

結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は1.6kg/mm²であり、その強度は工業的に十分耐え得るものであった。

実施例8.

実施例1及び4で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ベレットそれぞれ40gを、5重量%の塩化アンモニウム溶液をTSZベレット1g当たり1.5mlずつ使用し、80℃で合計4回イオン交換処理をした(各処理時間は1.5時間であった)。次にイオン交換生成物を水洗し110℃で乾燥することにより、アンモニウム(NH₄)型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩のベレットA'(実施例1のTSZを使用)及びB'(実施例4のTSZを使用)を得た。次いで、得られたアンモニウム型TSZ、A'及びB'を各々10g分取して空気中で600℃において3時間焼成し、水素(H)型TSZを調製した。これらを以下に触媒A(実施例1のTSZを使用)及び触媒B(

60

実施例4のTSZを使用)と略す。

これらの触媒は何れもNa₂Oの含有量は0.01重量%以下であった。

実施例9.

実施例8で得た触媒B'を10g分取し、1規定N_i(NO₃)₂溶液を用いて80℃において1時間処理を行い、水洗し、乾燥後空気中で600℃において3時間焼成し、0.82重量%のN_iを含有するバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩触媒を得た(以下、これを触媒Cと呼ぶ)。

実施例10.

実施例8で調製した触媒A'及びB'を各々10g分取して、白金アンミン錯イオン(例えばPt(NH₃)₄²⁺)を含む水溶液に約70℃で約20時間浸漬し、次いでベレットを分離して水で洗浄し、110℃で乾燥後空気中で600℃において3時間焼成して白金-水素型TSZ触媒を調製した。以下、これを触媒D(実施例1のTSZを使用)及び触媒E(実施例4の触媒を使用)

と略す。

触媒 D 及び E の白金含有量はそれぞれ 0.54 重量% 及び 0.51 重量% であった。

実施例 1-1.

実施例 2、3 及び 5、比較例 1 で得られたナトリウム型のバインダーレス TSZ 結晶性アルミニウム酸塩ペレットそれぞれ 40 g を実施例 8 と同じ方法でイオン交換処理し、アンモニウム型 TSZ を調製した。次いで、これをそれぞれ 10 g 分取して実施例 1-0 と同じ方法で白金 (Pt) - 水素 (H) 型 TSZ 触媒を調製した。以下これらを触媒 F (実施例 2 の TSZ を使用)、触媒 G (実施例 3 の TSZ を使用)、触媒 H (実施例 5 の TSZ を使用) 及び触媒 I (比較例 1 の TSZ を使用) と略す。得られた触媒 F、G、H 及び I の白金含有量はそれぞれ 0.61、0.55、0.49 及び 0.58 重量% であった。

実施例 1-2.

実施例 6 で得られたナトリウム型のバインダーレス TSZ 結晶性アルミニウム酸塩ペレット 40 g

を実施例 8 と同じ方法でイオン交換処理し、アンモニウム型 TSZ を調製した。この 10 g を分取して実施例 1-0 と同じ方法で白金 - 水素型 TSZ 触媒を調製した (以下、触媒 K-1 と略す)。

本例のアンモニウム型 TSZ 10 g を空気中で 600 °C において 3 時間焼成して水素型となした後、実施例 1-0 と同じ方法で白金含有型の TSZ 触媒を調製した (以下これを触媒 K-2 と略す)。

本例のアンモニウム型 TSZ 10 g を大気圧下、100% 水蒸気を用い 500 °C で約 16 時間の処理をした後、実施例 1-0 と同じ方法で白金含有型の TSZ 触媒を調製した (以下これを触媒 K-3 と略す)。

触媒 K-1 の調製において、白金アンミン錯イオン水溶液に浸漬後、空気中で 600 °C において 3 時間焼成する代わりに、大気圧下で 100% 水蒸気を用いて 500 °C 約 16 時間の処理をした他の触媒 K-1 の場合と同様にして触媒 K-4 を調製した。

実施例 1-3.

6 3

実施例 6 で得られたナトリウム型のバインダーレス TSZ 結晶性アルミニウム酸塩ペレット 10 g を白金アンミン錯イオンを含む水溶液を用いて、実施例 1-0 の場合と同じ方法で処理した。次いで堜化アンモニウム水溶液を用いて実施例 8 と同じ方法で処理した後、空気中で 600 °C において 3 時間焼成して TSZ 触媒を調製した (以下これを触媒 K-5 と略す)。

実施例 1-4.

実施例 6 で得られたナトリウム型のバインダーレス TSZ 結晶性アルミニウム酸塩ペレット 10 g をアンモニウムイオン及び白金アンミン錯イオンを含む水溶液 100 mL (堜化アンモニウムとして 4.0 g、白金として 0.1 g をそれぞれ含有する) に室温で約 24 時間浸漬し、次いでペレットを分離して水で洗浄し、110 °C で乾燥後、空気中で 600 °C において 3 時間焼成して触媒を調製した (以下これを触媒 K-6 と略す)。

実施例 1-5.

白金アンミン錯イオンの代わりにパラジウム (

6 4

Pd) 錯イオン (例えば Pd (NH₃)₄²⁺) を使用したこと以外は実施例 1-4 の場合と同様にして、パラジウムを含有する触媒を調製した (以下、これを触媒 K-7 と略す)。

実施例 1-6.

実施例 7 で得られたナトリウム型のバインダーレス 結晶性アルミニウム酸塩ペレットを用いて、実施例 1-1 に記載したと同様の方法で白金 - 水素型の触媒を調製した。以下これを触媒 J と略す。

実施例 1-7.

前記実施例で調製した本発明の触媒 A、B、C、D、E、F、G、H、J 及び比較例の触媒 I について、固定床流通式反応装置を用い下記の第 1 表に記載の組成をもつエチルベンゼンとキシレンを含む原料液を供給して、反応活性を試験した。試験の反応条件は温度 320 °C、圧力 7 kg/cm² 計器圧、流量空間速度 (WHSV) 6.5 W/H/W、原料液に対する水素の比 (H₂/HC) は 3.3 モル/モルであった。各試験の結果を下記の第 1 表、第 2 表及び第 3 表に示した。

触媒 (調製されたゼオライト) 生成物組成 (重量%)	表		
	A (実施例1)	B (実施例4)	C (実施例4)
N A	1. 2 4	1. 4 1	0. 8 7
B	2. 5 7	2. 7 0	1. 1 1
T	0. 7 9	5. 1 1	5. 2 5
B B	1 8. 4 6	1 0. 4 0	9. 4 6
p - X	1 0. 6 6	1 8. 0 2	1 8. 4 0
m - X	5 6. 8 2	4 1. 9 2	4 1. 4 9
o - X	1 3. 2 7	1 5. 7 5	1 5. 9 1
E T	1. 6 7	1. 7 6	0. 2 9
T M B	0. 8 4	1. 0 1	0. 2 0
D E B	1. 0 9	1. 3 0	0. 6 1
E X	1. 4 7	1. 4 0	0. 5 4
A 1 0 +	0	0	0
p - X 平衡到達率 (%)	9 9. 3	1 0 3. 7	1 0 7. 3
キシレン損失率 (%)	6. 1 6	6. 1 3	0. 8 5
E B 転化率 (%)	4 3. 7	4 8. 7	1 8. 3
芳香族収率 (%)	9 9. 6	9 9. 4	9 9. 4

6 7

触媒 (調製されたゼオライト) 生成物組成 (重量%)	表		
	D (実施例1)	E (実施例4)	F (実施例2)
N A	4. 8 2	4. 0 7	4. 6 5
B	3. 1 4	4. 2 7	2. 0 5
T	0. 7 9	3. 7 1	3. 5 7
B B	1 8. 4 6	9. 7 3	8. 5 3
p - X	1 0. 6 6	1 8. 5 0	1 8. 5 2
m - X	5 6. 8 2	4 2. 2 4	4 2. 3 6
o - X	1 3. 2 7	1 5. 9 3	1 6. 1 4
E T	0. 8 5	0. 9 4	0. 9 6
T M B	0. 7 7	0. 8 0	0. 7 6
D E B	0. 5 2	0. 3 5	0. 5 2
E X	0. 2 4	0. 5 1	0. 1 7
A 1 0 +	0	0	0
p - X 平衡到達率 (%)	1 0 2. 3	1 0 1. 7	9 9. 3
キシレン損失率 (%)	5. 0 5	4. 6 2	4. 2 1
E B 転化率 (%)	4 7. 3	5 3. 8	4 1. 6
芳香族収率 (%)	9 6. 8	9 7. 5	9 6. 6

6 8

触媒 (調製されたゼオライト) 成物組成 (重量%)	第3表			
	G (実施例3)	H (実施例5)	I (比較例1)	J (実施例7)
N A	5. 3 0	4. 5 5	3. 3 4	3. 1 0
B	3. 7 1	2. 4 0	1. 5 1	2. 7 1
T	0. 7 9	3. 4 2	3. 3 9	2. 4 6
E B	18. 4 6	8. 4 9	10. 2 1	12. 8 0
p - X	10. 6 6	19. 1 6	18. 4 4	10. 6 6
m - X	56. 8 2	40. 5 7	43. 6 3	18. 7 3
o - X	13. 2 7	16. 9 2	15. 3 4	41. 8 8
E T	0. 5 7	1. 0 1	0. 5 8	0. 9 7
T M B	1. 2 2	0. 7 0	0. 4 5	0. 8 9
D E B	0. 4 8	0. 5 6	0. 4 0	0. 7 3
E X	0. 6 4	0. 1 4	0. 1 1	0. 5 9
A 1 0 +	0	0	0	0
p - X 平衡到達率 (%)	110. 5	99. 5	88. 8	105. 7
キシレン損失率 (%)	5. 0 8	4. 1 4	2. 6 7	5. 2 7
E B 転化率 (%)	53. 9	44. 7	30. 7	42. 3
芳香族収率 (%)	96. 4	96. 8	97. 7	97. 4

6.9

尚、表中に用いている種々の略号及び率はそれぞれ下記のものを意味する。

N A : 炭素数1から9の非芳香族炭化水素
 B : ベンゼン
 T : トルエン
 E B : エチルベンゼン
 p - X : パラキシレン
 m - X : メタキシレン
 o - X : オルトキシレン
 E T : エチルトルエン
 T M B : トリメチルベンゼン
 D E B : ジエチルベンゼン
 E X : エチルキシレン
 A 1 0 + : D E B 及び E X を除く炭素数10以上
 の芳香族炭化水素

又、

$$p - X \text{ 平衡到達率} = \frac{(p - X)_P - (p - X)_P}{(p - X)_E - (p - X)_P} \times 100$$

$$\text{キシレン損失率} (\%) = \frac{(X)_P - (X)_P}{(X)_P} \times 100$$

$$\text{E B 転化率} (\%) = \frac{(E B)_P - (E B)_P}{(E B)_P} \times 100$$

$$\text{芳香族収率} (\%) = \frac{(A R)_P}{(A R)_P} \times 100$$

$(p - X)_P$: 原料液におけるキシレン3異性体中の
 p - X 濃度

$(p - X)_P$: 生成物におけるキシレン3異性体中の
 p - X 濃度

$(p - X)_E$: 反応温度におけるキシレン3異性体中
 の p - X 平衡濃度

$(X)_P$: 原料液中のキシレン3異性体の濃度

$(X)_P$: 生成物中のキシレン3異性体の濃度

$(E B)_P$: 原料液中の E B の濃度

$(E B)_p$: 生成物中の E B の濃度 $(A R)_p$: 原料液の芳香族炭化水素の全モル数 (モル) $(A R)_p$: 生成物の芳香族炭化水素の全モル数 (モル)

但し、濃度はすべて重量%である。

これらの結果から、実施例1～5とよび実施例7で調製したバインダーレス結晶性アルミニウム塩から成る各触媒はキシレン異性化活性、エチルベンゼン転化活性に優れていることが実証された。

実施例1～8.

実施例1～5で調製した触媒K-1～K-7について、固定床流通反応装置を用い、反応活性を試験した。使用した原料液の組成は、トルエン0.94重量%、エチルベンゼン15.06重量%、バラキシレン11.49重量%、メタキシレン5.9.3.6重量%及びオルトキシレン13.15重量%であった。反応条件は圧力: 7 kg/cm²、WHSVは1.5 W/H/W及び原料液に対する水素の比(H₂/HC)は2.0(モル/モル)のように一定として、エチルベンゼン(EB)転化率が50%近辺になるように反応の温度を変化させて試験をした。

第5表

触媒	K-5			K-6			K-7		
	反応温度 (°C)	328	330	333	323	325	355	370	K-4
EB転化率(%)	50.1	50.4	52.9	48.9	48.6	51.2	47.9		
キシレン損失率(%)	2.03	2.02	2.46	1.64	1.62	1.96	1.56		
P-X平衡到達率(%)	102	103	101	106	106	102	101		
芳香族取率(%)	98.7	98.9	99.0	98.1	98.8	98.9	98.9		

72

第4表

触媒	K-1			K-2			K-3			K-4		
	反応温度 (°C)	323	325	355	370							
EB転化率(%)		48.9	48.6	51.2	47.9							
キシレン損失率(%)		1.64	1.62	1.96	1.56							
P-X平衡到達率(%)		106	106	102	101							
芳香族取率(%)		98.9	98.1	98.8	98.9							

73

EB転化率が約50%であるときの結果は第4表及び第5表に示されている通りであり、これらの結果から、本発明の何れの調製法による触媒も比較的低い反応温度でエチルベンゼンを転化すると共に、キシレン損失の少ないもとで、キシレンの異性化を十分に達成することが出来ることが実証された。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 清田清輝



74

—256—

75